



TITLE:

# 核磁気共鳴法による分子内水素結合とプロトン移動反応速度の研究 (修士論文(2000年度))

AUTHOR(S):

原賀, 智子

---

CITATION:

原賀, 智子. 核磁気共鳴法による分子内水素結合とプロトン移動反応速度の研究(修士論文(2000年度)). 物性研究 2001, 76(5): 716-745

ISSUE DATE:

2001-08-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/97029>

RIGHT:

## 核磁気共鳴法による分子内水素結合とプロトン移動反応速度の研究

お茶の水女子大学大学院 人間文化研究科  
物質科学専攻 関連物質科学コース 原賀智子

### 要旨

プロトン移動反応( $\text{—O—H}\cdots\text{O—}\rightleftharpoons\text{—O}\cdots\text{H—O—}$ )は、化学反応の中でも最も基本的かつ重要な反応の一つであるため、これまで多くの研究者たちによって注目されてきた。一方、水素結合が関与し、反応のポテンシャルが対称に近い系では、プロトン移動のタイムスケールは、 $10^{-11}$ – $10^{-12}$  秒に達し、特に溶液中においては、適当な実験手段の欠如から、その速度に関する実験的なアプローチはほとんど行われていないのが現状である。

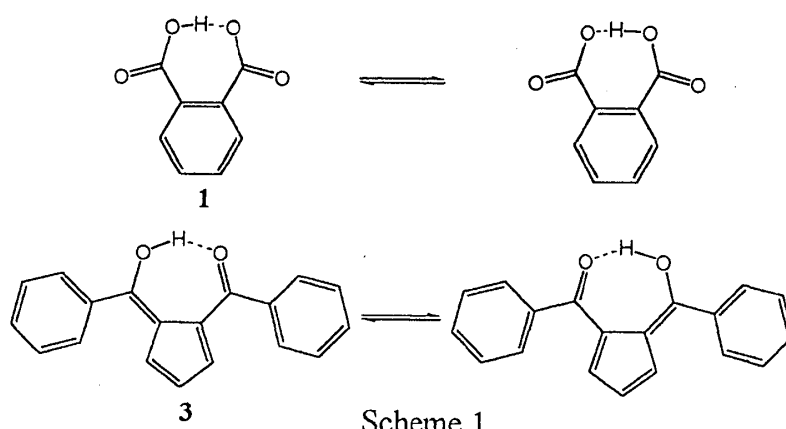
本研究では、NMR により溶液中でのプロトン移動速度を決定することを試みた。

NMR により測定されるスピン-格子緩和時間( $T_1$ )からは、磁氣的相互作用による揺らぎの相関時間( $\tau$ )を求めることができる。磁氣的相互作用の揺らぎは、主に分子の回転運動によってもたらされるが、この回転運動の速度と同程度の高速の化学交換、本研究においては、プロトン移動反応などが関与する場合には、この過程も核スピンの磁気緩和を引き起こす要因となりうる。酸素  $^{17}\text{O}$  を同位体濃縮したサンプルの、 $\text{—}^{17}\text{O—}^1\text{H}\cdots\text{O—}$  のプロトンの  $T_1$  に対しては、この揺らぎの相関時間は、回転相関時間( $\tau_r$ )とプロトン移動の相関時間( $\tau_{pt}$ )により次のように表される。

$$\tau^{-1} = \tau_r^{-1} + \tau_{pt}^{-1}$$

このとき、 $\tau_r$  に対して、 $\tau_{pt}$  が十分に小さいならば、すなわちプロトン移動が分子の回転運動より十分に速ければ、プロトン移動速度定数  $k_{pt}(=\tau_{pt}^{-1})$  を決定することができる。

本研究では、分子内で水素結合を形成すると考えられるジカルボン酸水素イオン(フタル酸水素イオン(1)、1,1-シクロブタンジカルボン酸水素イオン(2))およびエノール型ジケトン(1-ベンゾイル-6-ヒドロキシ-6-フェニルフルベン(3)、9-ヒドロキシフェナレノン(4))について、化学シフトにおける H/D 同位体効果および D 核の四極子結合定数( $e^2qQ/\hbar$ )を調べ、ヒドロキシル基の水素結合の状態を推測した。その後、1 および 3 について、 $^{17}\text{O}$  濃縮サンプルを調製し、そのヒドロキシル基の  $T_1$  測定からプロトン移動速度の算出を試みた。



Scheme 1 ような分子内プロトン移動を考えると、酸素  $^{17}\text{O}$  ( $I = 5/2$ ) を同位体濃縮したサンプルでは、 $-\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}-$  のプロトンは、 $^{17}\text{O}$  との磁気双極子-双極子相互作用の揺らぎによる緩和を生ずる。一方、 $^{16}\text{O}$  ( $I = 0$ ) との間には磁気双極子-双極子相互作用はないため、これによる緩和はない。これらのプロトンの  $T_1$  を測定することにより、次の式を用いてプロトン移動速度を見積もることにした。

$$\frac{1}{T_1(^1\text{H}-^{17}\text{O})} - \frac{1}{T_1(^1\text{H}-^{16}\text{O})} = \frac{35}{3} \hbar^2 \gamma_{\text{O}}^2 \gamma_{\text{H}}^2 r_{\text{OH}}^{-6} \tau$$

$\frac{1}{T_1(^1\text{H}-^{17}\text{O})}$  は、 $-\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}-$  の OH プロトンの  $T_1^{-1}$  である。これは種々の濃度で  $^{17}\text{O}$  を濃縮したサンプルを調整して OH プロトンの緩和速度 ( $T_1^{-1}$ ) を測定し、 $^{17}\text{O}$  濃縮度 100% に外挿して求めた。

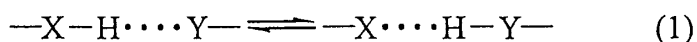
化合物 1 は、プロトンが O-O 間に非局在化し、強く水素結合を形成していると考えられている系であり、化学シフトにおける H/D 同位体効果や D 核の四極子結合定数 ( $e^2qQ/\hbar$ ) の結果もこのことを支持している。このように、明確な 2 つのポテンシャルミニマム間のプロトンジャンプが起こらないような系では、 $^{17}\text{O}$  核との双極子-双極子相互作用による OH プロトンの  $T_1$  に対しては主に、分子の回転運動のみが寄与すると考えられ、測定される  $^{17}\text{O}$  濃縮系でのプロトンの  $T_1$  もこのことを支持している。一方、化合物 3 については、H/D シフト差の結果から、ある程度速いプロトン移動が予想されたものの、粘度の低い四塩化炭素 (25°C における粘度は 0.90 cP) 溶液中では、 $T_1$  測定の結果から  $\tau$  と  $\tau_r$  は同程度となった。このことは、分子の回転運動がプロトン移動に比べて、かなり速いことを意味する。 ( $\tau_r \leq \tau_{\text{pt}}$ 、すなわち、 $\tau^{-1} \approx \tau_r^{-1}$ ) したがって、プロトン移動速度は、測定された  $T_1$  の値に反映されないと考えることができる。そこで、粘度の高いトリアセチン (25°C における粘度は 16 cP) を溶媒として用いたところ、 $\tau < \tau_r$  となり、 $T_1$  へのプロトン移動の寄与が認められ、プロトン移動速度を見積もると、 $\tau_{\text{pt}} \sim 1.46 \times 10^{-11} \text{ s}$  (25°C) であった。これは、高粘性の溶媒中で化合物 3 の分子の回転運動が遅くなったためである。一方、化合物 3 において、そのプロトン移動速度はトリアセチン溶液中に比べ、四塩化炭素溶液中でやや遅いという結果となった。

## 目次

|                                  |     |
|----------------------------------|-----|
| 1. 序論                            | 719 |
| 2. 理論                            | 720 |
| 2.1 プロトン移動                       | 720 |
| 2.1.1 反応ポテンシャル                   | 720 |
| 2.1.2 化学シフト                      | 722 |
| 2.1.3 四極子結合定数                    | 723 |
| 2.2 核磁気共鳴と緩和                     | 723 |
| 2.2.1 磁気緩和                       | 723 |
| 2.2.2 磁気双極子-双極子緩和                | 723 |
| 2.2.3 四極子緩和                      | 724 |
| 2.3 プロトン移動速度                     | 725 |
| 3. 実験                            | 726 |
| 3.1 サンプルの合成                      | 726 |
| 3.1.1 フタル酸水素イオン                  | 726 |
| 3.1.2 1,1-シクロブタンジカルボン酸水素イオン      | 727 |
| 3.1.3 1-ベンゾイル-6-ヒドロキシ-6-フェニルフルベン | 728 |
| 3.1.4 9-ヒドロキシフェナレノン              | 728 |
| 3.2 サンプリング                       | 729 |
| 3.3 測定                           | 729 |
| 3.4 化学シフトにおける H/D 同位体効果          | 730 |
| 3.5 四極子結合定数                      | 731 |
| 3.6 $^{17}\text{O}$ 同位体濃縮サンプルの合成 | 731 |
| 3.7 プロトン移動速度の算出                  | 732 |
| 4. 結果と考察                         | 734 |
| 4.1 水素結合の状態                      | 734 |
| 4.1.1 化学シフトにおける H/D 同位体効果        | 734 |
| 4.1.2 四極子結合定数                    | 736 |
| 4.1.3 水素結合の状態と反応ポテンシャル           | 737 |
| 4.2 プロトン移動速度の算出の試み               | 737 |
| 4.2.1 フタル酸水素イオン                  | 737 |
| 4.2.2 1-ベンゾイル-6-ヒドロキシ-6-フェニルフルベン | 740 |
| 5. まとめ                           | 743 |
| 6. 参考文献                          | 744 |

## 1. 序論

プロトン移動反応は、化学反応の中でも最も基本的な反応の一つであり、自然界の様々な現象において重要な役割を果たしており、これまでに多くの研究者によって注目されてきた。<sup>1)2)</sup>



式(1)の反応のように水素結合が関与し、さらに反応のポテンシャルが対称に近い系では、そのプロトン移動のタイムスケールは、 $10^{-11}$ – $10^{-12}$  秒に達する可能性がある。<sup>3)4)</sup> 特にこのような反応が一般的におこりうる溶液内においては、適当な実験手段の欠如から、その速度に関する実験的なアプローチはほとんど行われていないのが現状である。一方、近年では、コンピュータの発展により計算機シミュレーションの適用範囲が広がったと同時に、<sup>5)</sup> 溶媒の動的な効果を取り扱うというような複雑な系における理論も多く発表されるようになった。<sup>6–9)</sup> このような背景を踏まえると、溶液内などの複雑な系において、プロトン移動速度を実験的に求める方法を確立することが求められている。

一般に NMR において、スピンスピン格子緩和時間( $T_2$ )の測定からは、 $1-10^4 s^{-1}$  程度の速度過程を求めることが可能である。一方で、スピン-格子緩和時間( $T_1$ )の測定は、 $10^{-9}$ – $10^{-12} s$  のタイムスケールをもつ溶液中の分子の回転運動などの研究に利用されている。<sup>10)</sup> この点に注目すると、プロトン移動速度がこの程度のタイムスケールを持つとすれば、NMR による  $T_1$  測定をプロトン移動の研究に用いることが可能なのではないかと考えた。そこで、本研究では、NMR による  $T_1$  の測定から、溶液中でのプロトン移動速度を決定することを試みた。

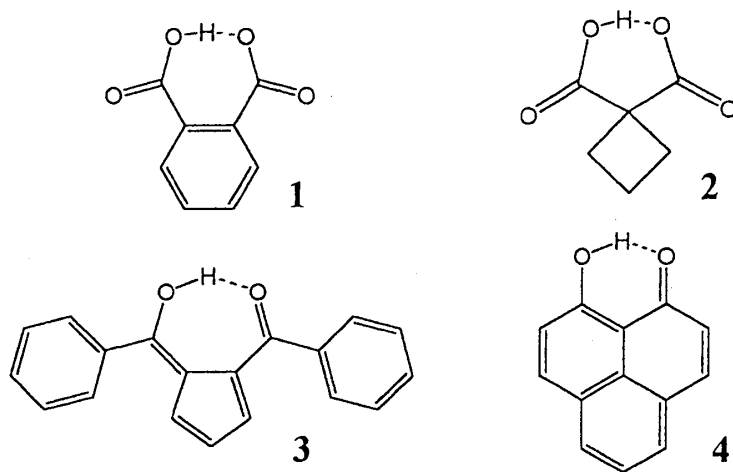
NMR により測定される  $T_1$  からは、磁氣的相互作用の揺らぎの相関時間( $\tau$ )を求めることができる。<sup>3)</sup> 磁氣的相互作用の揺らぎは、多くの場合、分子の回転運動によってもたらされるが、この回転運動の速度と同程度の高速の化学交換、本研究においては、プロトン移動反応などが関与する場合には、この過程も緩和を引き起こす要因となりうる。酸素  $^{17}O$  を同位体濃縮したサンプルにおいて( $^{17}O:I = 5/2$ ,  $^{16}O:I = 0$ )、 $-^{17}O-^1H\cdots O-$ のプロトンの  $T_1$  に対しては、この揺らぎの相関時間は、回転相関時間( $\tau_r$ )とプロトン移動の相関時間( $\tau_{pt}$ )により次のように表される。

$$\tau^{-1} = \tau_r^{-1} + \tau_{pt}^{-1} \quad (2)$$

このとき、 $\tau_r$  に対して、 $\tau_{pt}$  が十分に小さいならば、すなわちプロトン移動が分子の回転運動より十分に速ければ、プロトン移動速度定数  $k_{pt}(=\tau_{pt}^{-1})$  を決定することができる。

実際に取り扱った系は、分子内で水素結合を形成すると考えられるジカルボン酸水素イオン(フタル酸水素イオン(1)、1,1-シクロブタンジカルボン酸水素イオン(2)) およびエノール型ジケトン(1-ベンゾイル-6-ヒドロキシ-6-フェニルフルベン(3)、9-ヒドロキシフェナレノン(4))である。まず、化学シフトにおける H/D 同位体効果および D 核の四極子結合定数( $e^2qQ/\hbar$ )を調べ、水素結合の状態を推測した。その後、化合物 1 および 3 について、 $^{17}O$  濃縮サンプルを調製し、 $T_1$  測定からプロトン移動速度の算出を試みた。化合物 1 は、プロトンが O–O 間に非局在化し、強く水素結合を形成していると考えられている系である。<sup>12)</sup> このような、明確

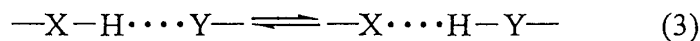
なプロトンジャンプのない系では、OH プロトンの  $T_1$  には分子の回転のみの寄与が主要となるはずである。一方、化合物 3 については、H/D シフト差の結果および D 核の四極子結合定数の値から、ある程度速いプロトン移動速度を予想した。



## 2. 理論

### 2.1 プロトン移動

#### 2.1.1 反応ポテンシャル



式(3)のような水素結合を介したプロトン移動過程に関して、二極小ポテンシャルを考えると、反応ポテンシャルの形状は2つの極小間の距離 ( $\Delta r$ )、極小間のエネルギー差 ( $\Delta E$ ) および反応障壁の高さ ( $E_a$ ) によって、特徴づけられる。<sup>2)9)</sup> 古典的には、活性化障壁をこえて反応が進むとき、近似的にアレニウスの速度式に従う。(Fig. 1)

$$k \propto \exp(-E_a/RT) \quad (4)$$

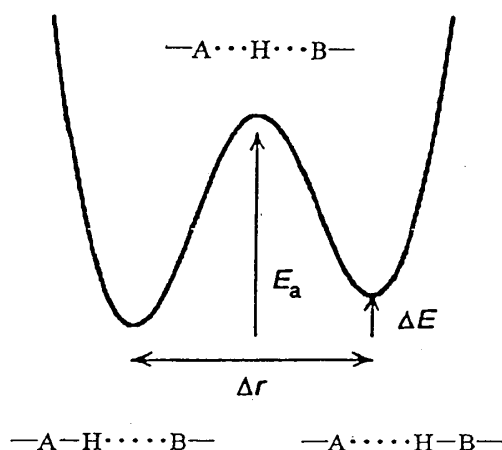
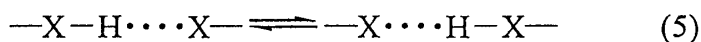


Fig. 1 二極小ポテンシャル<sup>2)</sup>

反応ポテンシャルの形状は、2つの極小間の距離 ( $\Delta r$ )、極小間のエネルギー差 ( $\Delta E$ ) および反応障壁の高さ ( $E_a$ ) によって特徴づけられる

一方で、プロトンのように質量が軽い原子やイオンが反応するときには、量子力学的な効果を考慮する必要があり、核の存在確率はポテンシャルの外側でもゼロにはならない。この場合、活性化エネルギーの障壁をすり抜ける現象、つまり、トンネリングによるプロトン移動が予想される。トンネリングは、二つのポテンシャルが対称的なとき、極小間の距離が短いとき、および活性化障壁が小さいときに最も効果的である。<sup>2)</sup>

溶液内では、二極小ポテンシャルは、溶媒和の揺らぎ(溶媒の配向)によって影響を受ける。溶媒の揺らぎにより、ポテンシャル曲面が揺らぐため、溶媒和エネルギーが反応障壁程度の大きさになると、溶媒和の揺らぎが直接、反応に関与するようになる。この極限では、プロトン移動速度は、溶媒和の揺らぎにより律速され、このとき、通常の粘度のあまり大きくない溶媒中では、そのプロトン移動速度は  $10^{11} - 10^{12} \text{ s}^{-1}$  に達すると考えられる。よって、水素結合が関与し、対称に近い反応ポテンシャルをもつとき、 $10^{-11} - 10^{-12}$  秒程度のタイムスケールをもつ、超高速プロトン移動が予想される。



次に、式(5)のようなプロトン移動反応を考える。プロトン移動の状況から、反応のポテンシャルの形状をおおよそ次の3つに分類した。<sup>14)</sup> (Fig. 2)

- A. high-barrier potential
- B. low-barrier potential
- C. single-well potential

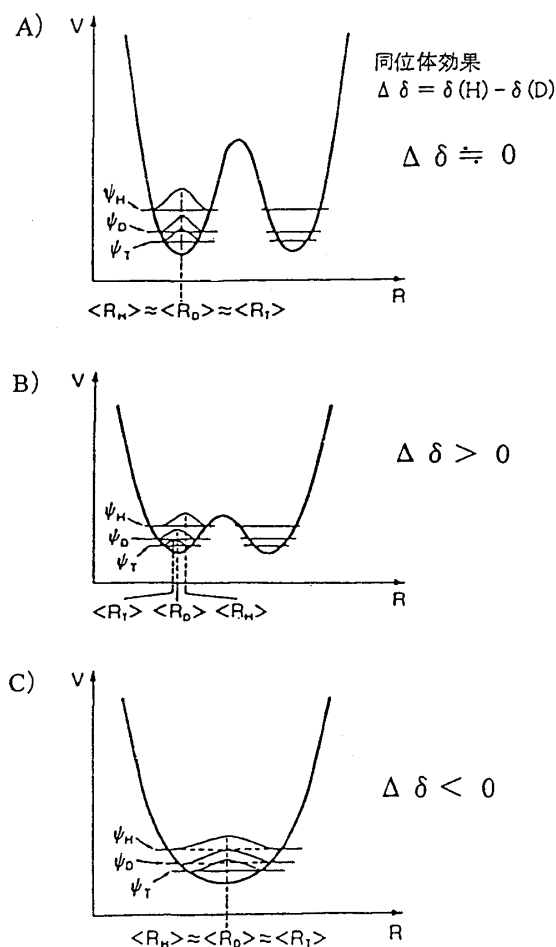
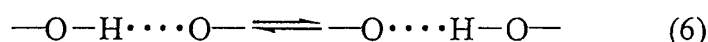


Fig. 2 反応ポテンシャルの形状<sup>14)</sup>  
 A) high-barrier potential, B) low-barrier potential,  
 C) single-well potential

Figure. 2 に表現されているように、A では反応障壁が大きく、プロトン移動は起こりにくくなるため、プロトン移動速度は遅い。プロトンの波動関数の重なりは小さくなる。一方、C では反応障壁は事実上なくなり、プロトンは X-X 間に非局在化しており、プロトンが移動すること自体を考えることができなくなるので、移動速度を定義できなくなる。B は両者の間で、溶媒和エネルギー程度(数~10kJ/mol)の反応障壁が存在し、 $10^{-11}$ – $10^{-12}$  秒程度のタイムスケールのプロトン移動が予想される。

## 2. 1. 2 化学シフト



式(6)のような水素結合を介したプロトン移動反応について、反応ポテンシャルの形状と化学シフトにおける H/D 同位体効果の関係を考える。

一般に、 $^1\text{H}$  NMR において、カルボン酸のヒドロキシル基のプロトンのシグナルは 10ppm 以下に現れるが、水素結合を形成すると、より低磁場側にピークが現れるようになる。<sup>15)</sup> 分子内で水素結合を形成している場合、系によっては 20ppm を超える低磁場にシグナルが現れることもある。このように、化学シフト( $\delta$ )の値からは水素結合の強さを推測することができる。

一方、ヒドロキシル基の H を D に交換したサンプルを調製し、シフトにおける H/D 同位体効果を、同位体間のシフト差をもって、

$$\Delta \delta (\text{H}, \text{D}) = \delta (\text{H}) - \delta (\text{D}) \quad (7)$$

式(7)のように定義すると、反応ポテンシャルの形状との関係は、

$$\begin{aligned} \text{A. } \Delta \delta (\text{H}, \text{D}) &\doteq 0 \\ \text{B. } \Delta \delta (\text{H}, \text{D}) &> 0 \\ \text{C. } \Delta \delta (\text{H}, \text{D}) &< 0 \end{aligned} \quad (8)$$

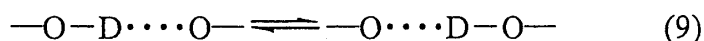
と表すことができる。<sup>14)</sup> A においては、ポテンシャルの底が十分に深いので、 $R_{\text{H}} \doteq R_{\text{D}}$  となり、同位体効果はほとんどみられない。B においては、 $R_{\text{H}} > R_{\text{D}}$  となるので、D よりも H のほうが非局在化しており、水素結合が強いと考えられるので同位体効果は  $\Delta \delta > 0$  と推測される。一方で、C においては、バリアがないので、 $R_{\text{H}} \approx R_{\text{D}}$  となるものの、質量の重い D 核の方が振幅が小さく、ポテンシャルの中央付近の存在確率が高いと考えられるので、水素結合は H 核よりも強いと予想される。したがって、同位体効果は  $\Delta \delta < 0$  と推測される。

以上のように、反応ポテンシャルの形状を大きく、3つに分類した。プロトン移動速度という点に注目した場合、A では、移動速度が遅く、後に 2. 2 核磁気共鳴と緩和の項で述べるが、分子自身の回転運動と同程度、あるいは、それ以下になることが考えられるので、NMR による  $T_1$  測定によって移動速度を求めることは困難であると思われる。また、C では、そもそも移動速度を定義することができない。したがって、前章で述べたような NMR による  $T_1$  測定を用いた方法で、プロトン移動速度を決定できる可能性を有するのは B タイプの反応ポテンシャルをもつものであると予想される。



### 2. 1. 3 四極子結合定数( $e^2qQ/\hbar$ )

四極子結合定数( $e^2qQ/\hbar$ )は、核スピン  $I \geq 1$  をもつ核における核の位置での電場勾配を表し、 $q$ は核の位置における電場勾配、 $Q$ は核の電気四極子モーメントである。ヒドロキシル基の H を D ( $I = 1$ ) に交換したサンプルについて考えると、



仮に D 核が孤立していると考え、核の位置における電場勾配( $q$ )はゼロとなるであろう。ところが、水素結合をつくることによって核の位置に電場勾配を生じることになる。通常、この D 核の四極子結合定数は、値が小さくなるほど、水素結合が強いことを示している。つまり、値が小さくなるほど、D 核が O—O 間に非局在化していることを示している。

Figure 2 の反応ポテンシャルについて、水素結合の強さの関係は、 $A < B < C$  であるので、四極子結合定数の大きさの関係は、単純には、 $A > B > C$  と予想される。水酸基でも、例えば、水とカルボン酸などといったように、官能基の種類によっても変化すると考えられるが、およそその水素結合の強さを推測するために用いることができるので、反応ポテンシャルの形状を推測する指標の一つとして利用できる。

## 2. 2 核磁気共鳴と緩和

### 2. 2. 1 磁気緩和

スピン量子数  $I$  をもつ核は与えられた外部磁場  $H_0$  によってエネルギー状態が  $2I + 1$  個に分裂する。熱平衡状態で核スピンは各エネルギー状態に Boltzmann 分布している。この平衡状態にパルス状のラジオ波を与えて平衡を乱すと、その後に核スピン系は、スピン—格子緩和時間( $T_1$ )の時定数で周囲(格子という)との熱平衡状態に戻っていく。緩和はスピン系と格子との間のエネルギー交換により引き起こされるが、これは様々な相互作用によるもので、磁気双極子—双極子相互作用、電気四極子相互作用、化学シフトの異方性の相互作用、スカラー結合相互作用、スピン—回転相互作用などがある。

核がプロトン ( $I = 1/2$ ) の場合は、磁気双極子—双極子相互作用が最も有効な緩和過程となるが、隣接基に異方性の強い置換基や、 $\pi$  電子系がある場合には、磁気異方性による相互作用も無視できない場合もある。一方、核スピン  $I \geq 1$  の核については、四極子緩和が支配的である。

### 2. 2. 2 磁気双極子—双極子緩和

磁気双極子—双極子緩和は、核スピンをもつ核同士が近接している場合に効果的に起こる緩和である。

スピン  $I$  とスピン  $S$  が外部磁場  $H_0$  の中に置かれているとき、スピン  $I$  は外部磁場に加えてスピン  $S$  の磁気モーメントから生じる局所磁場  $H_{loc}$  の影響を受けるので、正味の磁場の大きさ  $H_{total}$  は、

$$H_{total} = H_0 + H_{loc} \quad (10)$$

と表せる。 $H_{loc}$  はスピン  $S$  の状態や  $I$  と  $S$  との距離、外部磁場に対する  $I$ — $S$  ベクトルの方向

が変化することなどにより変化する。これによりスピン I が感じる正味の磁場の大きさに揺らぎを生じ、緩和を引き起こす。

プロトンは核スピン  $I = 1/2$  をもち、近くに核スピンがあるときは、双極子-双極子相互作用を介して緩和する。この相互作用に対して揺らぎをもたらすような要因は全てこの緩和機構に影響する。分子の回転運動、並進運動および化学交換などが考えられる。これらの寄与による局所磁場の揺らぎの相関時間 ( $\tau$ ) と NMR により測定されるスピン-格子緩和時間 ( $T_1$ ) との間には、

$$1/T_1 \propto \langle H_{\text{loc}}^2 \rangle \tau \quad (11)$$

の関係式が成り立つ。ただし、この関係式は溶液中のように速い分子運動がある場合、 $\omega^2 \tau^2 \ll 1$ 、極度尖鋭化条件を満たすときのみ成り立つ。 $(\omega$  は共鳴周波数)

溶液中において、I と S が分子内にあるときには、回転運動によって局所磁場の揺らぎが支配されることが多いので、回転相関時間を  $\tau_r$ 、その他の寄与による相関時間を  $\tau_{\text{other}}$  とすると、

$$\tau^{-1} = \tau_r^{-1} + \tau_{\text{other}}^{-1} \quad (12)$$

式(12)のように表すことができ、緩和は速い相関時間を持つ揺らぎによって支配されているといえる。

ここで、プロトン移動をする系を考える。移動するプロトンを S とし、観測する側 I の位置においては S によって生じる局所磁場はプロトンが移動することによって揺らぎ、その揺らぎの相関時間を  $\tau_{\text{pt}}$  とすると、プロトン移動速度定数は、 $k_{\text{pt}} = \tau_{\text{pt}}^{-1}$  である。(I と S の距離がプロトン移動速度  $\tau_{\text{pt}}^{-1} = k_{\text{pt}}$  にともなって揺らぐ、 $H_{\text{loc}} \propto r^{-3}$ 。)したがって、プロトン移動などの化学交換による揺らぎの相関時間  $\tau_{\text{pt}}$  が回転相関時間  $\tau_r$  と比較して同程度以上ならば、式(13)のように表現できる。

$$\tau^{-1} = \tau_r^{-1} + \tau_{\text{pt}}^{-1} \quad (13)$$

このとき、 $\tau_r$  に対して、 $\tau_{\text{pt}}$  が十分に小さいならば、すなわちプロトン移動が分子の回転運動より十分に速ければ、プロトン移動速度定数  $k_{\text{pt}} (= \tau_{\text{pt}}^{-1})$  を決定することができる。

$T_1$  と  $\tau$  との関係は、式(14)のように表される。

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2\gamma_s^2 \gamma_I^2 \hbar^2 I(I+1)}{r_{\text{IS}}^6} \tau \quad (14)$$

ここで、I は核スピン、 $\gamma$  は磁気回転比、 $h$  はプランク定数である。ただし溶液中などのように分子の回転運動が共鳴周波数に比べて速い場合にのみ、つまり、 $\omega^2 \tau^2 \ll 1$  を満たすときのみ成り立つ。

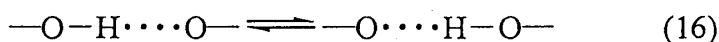
### 2. 2. 3 四極子緩和

四極子をもつ核 ( $I \geq 1$ ) は、核の位置での電場勾配の揺らぎにより緩和が引き起こされる。この場合  $T_1$  は、式(15)のように表される。

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{40} \frac{2I+3}{I^2(2I-1)} \left( 1 + \frac{\alpha^2}{3} \right) \left( \frac{e^2 q Q}{\hbar} \right)^2 \tau \quad (15)$$

ここで、 $I$ は核スピン、 $\alpha$ は異方性パラメータ、 $(e^2 q Q / \hbar)$ は四極子結合定数で、 $q$ は電場勾配、 $Q$ は四極子モーメントである。核スピン  $I \geq 1$  の核においては、四極子緩和が最も有効な緩和過程となる。

### 2.3 プロトン移動速度



式(16)のようなプロトン移動反応を考える。2つの酸素原子( $^{16}\text{O}$ ,  $I=0$ )のうち、一方あるいは両方を  $^{17}\text{O}$  ( $I=5/2$ ) に置換すると、このプロトンの縦緩和には、 $^{17}\text{O}$  核による局所磁場の揺らぎによる磁気双極子—双極子相互作用の寄与が加わる。

$$1/T_1 = 1/T_{1dd} (^1\text{H—}^{17}\text{O}) + 1/T_{1\text{other}} \quad (17)$$

ここで、 $T_{1dd} (^1\text{H—}^{17}\text{O})$ は双極子—双極子相互作用による緩和時間である。また、 $T_{1\text{other}}$ は、カルボニル基 ( $\text{C=O}$ ) の磁気異方性などによる緩和時間である。 $T_{1dd} (^1\text{H—}^{17}\text{O})$ において、 $^{17}\text{O}$  が  $^1\text{H}$  位置につくる局所磁場の揺らぎは、分子の回転運動に加えて、プロトン移動によっても緩和が引き起こされると考えられるので、式(18)のように表現することができる。

$$1/T_{1dd} (^1\text{H—}^{17}\text{O}) \propto \tau \quad (18)$$

また、 $\tau$ については、以前に次式のように表現した、

$$\tau^{-1} = \tau_r^{-1} + \tau_{pt}^{-1}$$

このとき、 $\tau_r$  に対して、 $\tau_{pt}$  が十分に小さいならば、すなわちプロトン移動が分子の回転運動より十分に速ければ、NMR によって測定される  $T_1$  からプロトン移動速度定数  $k_{pt} (= \tau_{pt}^{-1})$  を決定することができる。しかし、実際に観測されるプロトンの緩和時間には双極子—双極子相互作用による緩和に加え、磁気異方性などその他の相互作用による緩和が含まれている。

$$1/T_{1\text{obs}} = 1/T_1 (^1\text{H—}^{17}\text{O}) + 1/T_{1\text{other}}$$

酸素  $^{17}\text{O}$  ( $I=5/2$ ) を同位体濃縮したサンプルでは、 $\text{—}^{17}\text{O—}^1\text{H} \cdots \text{O—}$  のプロトンは、 $^{17}\text{O}$  との磁気双極子—双極子相互作用の揺らぎによる緩和を生ずる。一方、 $^{16}\text{O}$  ( $I=0$ ) との間には磁気双極子—双極子相互作用はないため、これによる緩和はない。この2つの緩和時間  $T_1 (^1\text{H—}^{17}\text{O})$ 、 $T_1 (^1\text{H—}^{16}\text{O})$  における  $1/T_{1\text{other}}$  の寄与は等しいと考えられるので、これらのプロトンの緩和時間の逆数の差を計算することにより、 $1/T_{1dd} (^1\text{H—}^{17}\text{O})$  を取り出すことができる。

$$\frac{1}{T_{1dd} (^1\text{H—}^{17}\text{O})} = \frac{1}{T_1 (^1\text{H—}^{17}\text{O})} - \frac{1}{T_1 (^1\text{H—}^{16}\text{O})} = \frac{35}{3} \hbar^2 \gamma_O^2 \gamma_H^2 r_{OH}^{-6} \tau \quad (19)$$

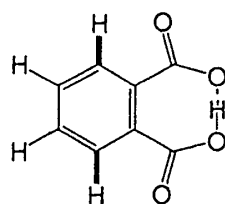
ここで、 $\frac{1}{T_1 (^1\text{H—}^{17}\text{O})}$  は、 $\text{—}^{17}\text{O—}^1\text{H} \cdots \text{O—}$  の OH プロトンの  $1/T_1$  で、 $\gamma$  は磁気回転比、

$r_{OH}$  は OH 間距離である。実際に 100% に  $^{17}\text{O}$  を濃縮した試料は調製できないので、実験的には種々の濃度で  $^{17}\text{O}$  を濃縮した試料を合成し、測定された OH プロトンの  $1/T_1$  を濃縮度

100%まで外挿して  $1/T_1(^1\text{H}-^{17}\text{O})$  の値を求めた。

$1/T_{1\text{dd}}(^1\text{H}-^{17}\text{O})$  は、式(13)で示されているとおり、回転運動とプロトン移動の相関時間の逆数の和の形を取っている。プロトン移動速度を求めるためには、 $-\text{O}-\text{H}$  の結合に関する回転相関時間を知る必要がある。一般に、分子の回転相関時間を求めるためには、 $^{13}\text{C}$  核の結合プロトンによる磁気双極子-双極子相互作用による緩和、 $T_{1\text{dd}}(^{13}\text{C}-^1\text{H})$  が有効である。ここでは、分子の回転の異方性を考慮して、 $-\text{O}-\text{H}$  ベクトルになるべく平行な  $\text{C}-\text{H}$  ベクトルにおける  $^{13}\text{C}$  核の  $T_{1\text{dd}}(^{13}\text{C}-^1\text{H})$  を求め、その回転相関時間を決定した。

例えば、フタル酸水素イオンでは、フェニル基の ortho 位のカーボンとプロトンの結合方向がカルボキシル基のプロトンと酸素の結合方向に一致しているとみなせば、この  $^{13}\text{C}$  ( $I = 1/2$ ) の緩和時間を測定し、式(20)より  $T_{1\text{dd}}(^{13}\text{C}-^1\text{H})$  を求めることができる。



$$\frac{1}{T_{1\text{dd}}(^{13}\text{C}-^1\text{H})} = N \frac{\hbar^2 \gamma_{\text{C}}^2 \gamma_{\text{H}}^2}{r_{\text{CH}}^6} \tau_{\text{r}} \quad (20)$$

ここで、 $N$  は  $^{13}\text{C}$  に結合している  $^1\text{H}$  の数である。実際には、測定された  $^{13}\text{C}$  の  $T_1$  には、磁気双極子-双極子相互作用以外の寄与も含まれるので、 $T_{1\text{dd}}(^{13}\text{C}-^1\text{H})$  を求めるためには、核オーバーハウザー効果 (NOE) を測定する必要がある。NOE はプロトンデカップリングをおこなったときのスペクトル強度  $I$  とおこなわないときのスペクトル強度  $I'$  との比で表される。

$$\eta_{\text{NOE}} + 1 = I/I' \quad (21)$$

観測核が  $^{13}\text{C}$  のとき、緩和が全て双極子-双極子緩和によるとき、 $\eta_{\text{NOE}} = 1.98$  となる。

$$1/T_{1\text{dd}}(^{13}\text{C}-^1\text{H}) = \eta_{\text{NOE}}/1.98 \times 1/T_1(^{13}\text{C}-^1\text{H}) \quad (22)$$

式(19)より揺らぎの相関時間  $\tau$ 、式(20)より回転相関時間  $\tau_{\text{r}}$  を求め、これらの値をもとに式(13)からプロトン移動の相関時間  $\tau_{\text{pt}}$  を算出した。このとき、 $\tau$  と  $\tau_{\text{r}}$  が同程度となると、 $-\text{O}-\text{H}$  のプロトンの緩和に対して、回転の寄与が大きいと考えられるため、もはやプロトン移動速度の値を見積もることは困難になる。 $\tau < \tau_{\text{r}}$  となる系において、プロトン移動速度を見積もることができると考えられる。

### 3. 実験

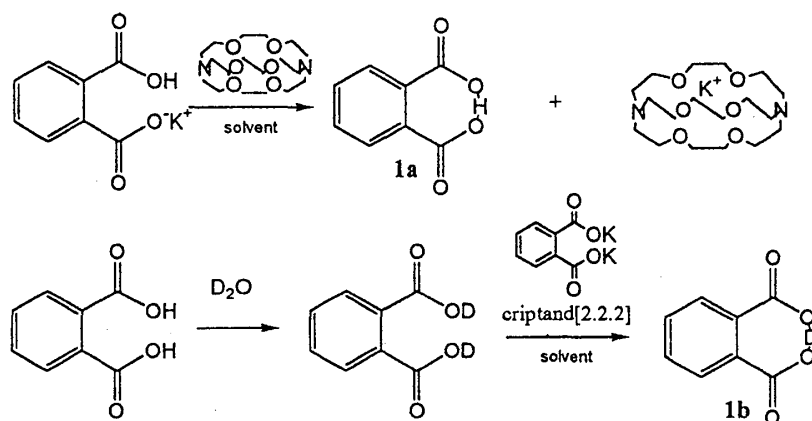
#### 3.1 サンプルの合成

##### 3.1.1 フタル酸水素イオン(1)

フタル酸水素カリウム(関東化学株式会社 容量分析用標準物質 99.98%)は再結晶はおこなわず、減圧下、 $100^\circ\text{C}$  で加熱乾燥した。クリプタンド[2.2.2] (Aldrich Chem. Co. 98%) は、五酸化リンの入ったデシケーター中で真空乾燥した。フタル酸水素イオンとクリプタンドを合わせて、真空ライン上でサンプリングをおこなった。(3.2 サンプリングの項参照) ここ

でクリプタンドを使用するのは、カリウム塩を有機溶媒、ここではクロロホルムに可溶化するためと、カリウムイオンをクリプタンドに包接させ、見かけ上大きな対イオンとし、プロトン移動に対する対イオンの影響をできるだけ小さくするためである。(1a)

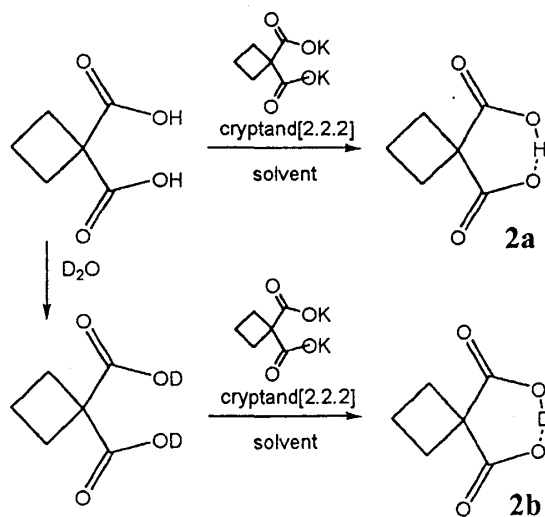
化学シフトにおける H/D 同位体効果および D 核の四極子結合定数を調べるために、ヒドロキシル基の H を D に交換したサンプルを合成した。フタル酸(関東化学株式会社 特級)をおよそ 1:2 の  $D_2O$ :アセトン混合溶媒に溶かし、溶媒を除去するという操作を2度繰り返し、フタル酸二重水素化物を得たのち、フタル酸二カリウム塩と 1:1 モル比で混合し、乾燥したクリプタンド[2.2.2]を合わせて、真空ライン上でサンプルを調製した。(1b)



### 3. 1. 2 1,1-シクロブタンジカルボン酸水素イオン(2)

1,1-シクロブタンジカルボン酸(関東化学株式会社 98%)は再結晶し、二等量の水酸化カリウムで中和し、1,1-シクロブタンジカルボン酸二カリウム塩をつくった。これをもとのジカルボン酸と 1:1 モル比で混合して、クリプタンド[2.2.2]と合わせて、真空ライン上でサンプルを調製した。(2a)

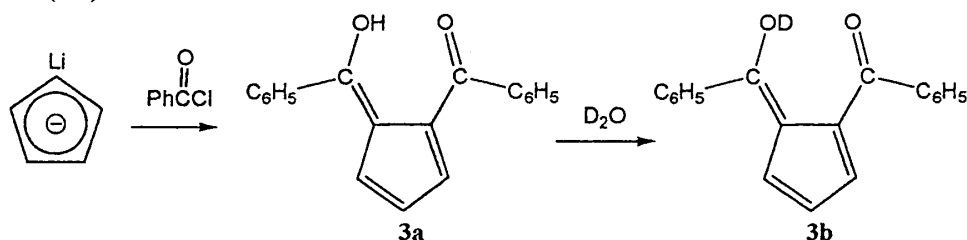
フタル酸水素イオンのときと同様に、1,1-シクロブタンジカルボン酸を  $D_2O$  で処理して、1,1-シクロブタンジカルボン酸二重水素化物を得た。これを 1,1-シクロブタンジカルボン酸二カリウム塩とモル等量混合し、クリプタンド[2.2.2]を合わせて、真空ライン上でサンプルを調製した。(2b)



## 3. 1. 3 1-ベンゾイル-6-ヒドロキシ-6-フェニルフルベン(3)

文献<sup>15)</sup>の合成方法に従い、窒素下、ジエチルエーテル中でシクロペンタジエニルリチウム(Aldrich Chem. Co. 97%)と塩化ベンゾイル(和光純薬工業株式会社 99.0%)を反応させた。反応液は鮮やかな黄色をしており、希酢酸で加水分解した後、オレンジ色のエーテル層を分離し、Drierite(硫酸カルシウム粒)で乾燥させた。エバポレーターにて溶媒を除去した後、ヘキサンで再結晶した。オレンジ色の結晶を得ることができた。(mp. 102°C)(3a)

重水素化物を得るために、化合物3を1,4-ジオキサンに溶かし、ここへD<sub>2</sub>Oを加え、ヒドロキシル基のHをDに交換した。その後、溶媒を除去し、さらに同様の操作をおこなった後、再結晶した。(3b)

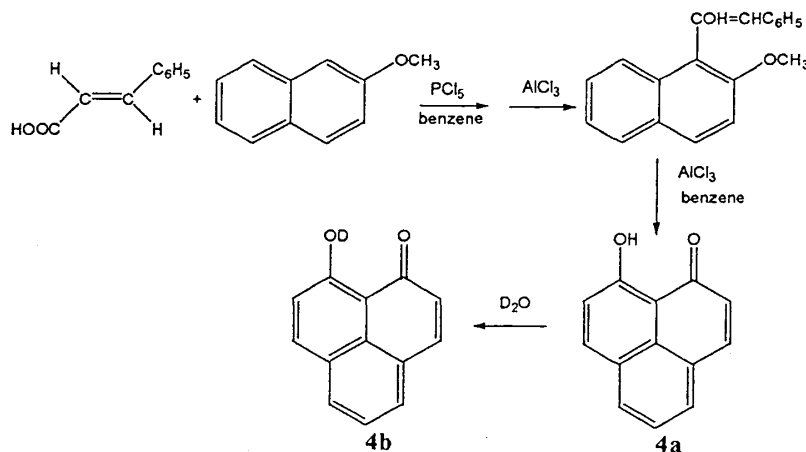


## 3. 1. 4 9-ヒドロキシフェナレノン(4)

文献<sup>16)</sup>の合成方法に従い、ベンゼン溶液中で *trans*-けい皮酸(関東化学株式会社 特級)、2-メトキシナフタレン(Merck-Schuchardt 98%)および五酸化リンを反応させた。5分加熱後、塩化アルミニウムを小分けに加えたところ、濃い赤色の溶液を得た。冷やした塩酸で加水分解し、ベンゼン層を分離し、溶媒を除去した。残った固形物をクロロホルム+メタノール溶液にて再結晶した。鮮やかな黄色の結晶、1-シナモイル-2-メトキシナフタレンを得た。

1-シナモイル-2-メトキシナフタレンをベンゼン溶液中で塩化アルミニウムと反応させて、25分加熱後、冷ましてから、冷やした塩酸で加水分解した。ベンゼン層を分離し、塩化水素を通して、塩酸塩とした。ろ過後、クロロホルム+メタノール溶液中で加熱し、9-ヒドロキシフェナレノンを得た。(4a)

重水素化物を得るために、3の操作と同様に、D<sub>2</sub>Oと化合物4aを1,4-ジオキサンに溶かし、ヒドロキシル基のHをDに交換した。(4b)



### 3.2 サンプルング

溶媒として四塩化炭素およびクロロホルムを用いた場合、直前に活性化した中性アルミナに通して、水を除去した。真空ライン上に溶媒管を取り付け、液体窒素で凍らせた後、脱気した。この操作は3回繰り返した。もう一方のラインの口には試料を入れたNMR 試料管を取り付け、脱気および乾燥した。その後、真空下で、溶媒を気化させながらNMR 管の方を液体窒素に浸して、溶媒を集めた。液体窒素で凍らせた後、脱気して、NMR 管を封じた。

溶媒としてトリアセチンを用いた場合、モレキュラーシーブ5Aにて乾燥したものを用いた。試料と溶媒を入れたNMR 管を真空ラインに取り付け、液体窒素で凍らせた後、脱気した。この操作は3回繰り返した。その後、NMR 管を封じた。サンプルの濃度は0.1M に統一した。

### 3.3 測定

装置は、JEOL GX400 共鳴周波数;400MHz( $^1\text{H}$ ), 61.4MHz( $^2\text{H}$ ), 100MHz( $^{13}\text{C}$ ), 54.2MHz( $^{17}\text{O}$ )、測定磁場;9.4Tを用いた。

NMR 試料管は、 $^1\text{H}$ および $^{17}\text{O}$ 核では、直径5mm、 $^2\text{H}$ および $^{13}\text{C}$ 核では、直径10mmのものを使用して測定した。

NMR スペクトルを測定するためのFIDの積算回数は、 $^1\text{H}$ では32回、 $^2\text{H}$ では2000回、 $^{13}\text{C}$ では2000回、 $^{17}\text{O}$ では300000回程度とした。

$^{13}\text{C}$ 核のNOEを求めるためのスペクトル強度の測定では、proton decoupling(NOEあり)のとき400回、gated decoupling(NOEなし)のとき1600回の積算をおこなった。

スピン-格子緩和時間( $T_1$ )測定では、Inversion-recovery法、パルスシーケンス( $180^\circ$  パルス-PI- $90^\circ$  パルス-ACQTM-PD)<sub>n</sub>により、 $T_1$ を測定した。(Fig. 3) ここで、PIはパルスインターバル(秒)、ACQTMはデータサンプリング時間(秒)、PDは遅延時間(秒)を表す。

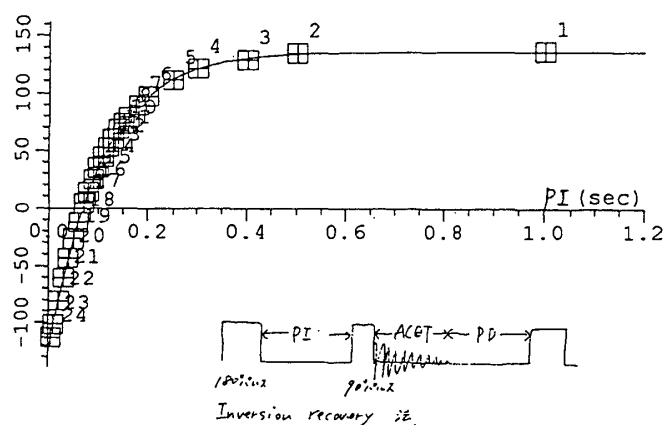


Fig. 3 スピン-格子緩和時間( $T_1$ )測定

Inversion-recovery法、パルスシーケンス( $180^\circ$  パルス-PI- $90^\circ$  パルス-ACQTM-PD)<sub>n</sub>。ここで、PIはパルスインターバル(秒)、ACQTMはデータサンプリング時間(秒)、PDは遅延時間(秒)を表す。代表的な例を挙げると、 $^1\text{H}$ - $^{17}\text{O}$ (11.2%);  $90^\circ$  パルス=16.0  $\mu\text{s}$ (25 $^\circ\text{C}$ )、ACQTM=1.17sec、PD=18sec、積算回数=32回(測定時間約3時間)

代表的な例を挙げると、 $^1\text{H}-^{17}\text{O}$  (11.2%) ;  $90^\circ$  パルス =  $16.0 \mu\text{s}$  ( $25^\circ\text{C}$ )、ACQTM = 1.17sec、PD = 18sec、積算回数 = 32 回 (測定時間約 3 時間)。 $^1\text{H}-^{17}\text{O}$  (0.037%) ;  $90^\circ$  パルス =  $16.0 \mu\text{s}$  ( $25^\circ\text{C}$ )、ACQTM = 1.17sec、PD = 40sec、積算回数 = 48 回 (測定時間約 15 時間)。 $^{13}\text{C}$  ;  $90^\circ$  パルス =  $19.5 \mu\text{s}$  ( $25^\circ\text{C}$ )、ACQTM = 0.655sec、PD = 10sec、積算回数 = 160 回 (測定時間 6–12 時間) などである。各測定で、PD として  $5T_1 \sim 10T_1$  を設定し、10–20 の異なる PI について測定をおこない、 $T_1$  を決定した。

### 3. 4 化学シフトにおける H/D 同位体効果

化合物 1–4 について、ヒドロキシル基の H を D に交換したサンプルを用意し、 $^1\text{H}$  NMR スペクトルと  $^2\text{H}$  NMR スペクトルを測定し、ヒドロキシル基の H および D の化学シフトのシフト差を求めた。

リファレンスは、 $^1\text{H}$  NMR では溶媒 ( $\text{CDCl}_3$ ) 中に残っている  $\text{CHCl}_3$  の  $^1\text{H}$  のピークを TMS を基準として、7.25ppm と定め、 $^2\text{H}$  NMR では溶媒 ( $\text{CHCl}_3$ ) 中に微量の  $\text{CDCl}_3$  を注入し、その D のシグナルを 7.25ppm とした。ヒドロキシル基 H/D 同位体効果に比べて、クロロホルムの H/D 同位体効果は無視できるほどである。溶媒に四塩化炭素を用いたときも、微量のクロロホルムを注入して、同様にリファレンスとした。4. 1. 1 化学シフトにおける H/D 同位体効果の項で示している化学シフトは、このようにリファレンスを設定して求めたものである。

$^1\text{H}$  NMR スペクトルと  $^2\text{H}$  NMR スペクトルの様子を、Figure 4 に示す。

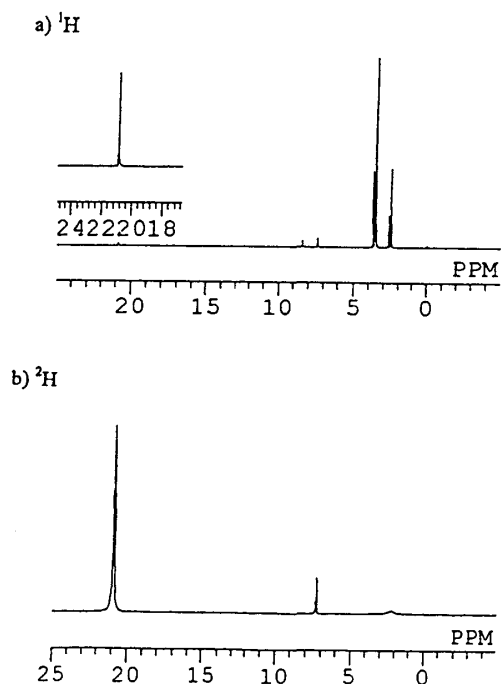


Fig. 4 NMR スペクトル  
a)  $^1\text{H}$  b)  $^2\text{H}$  (フタル酸水素イオン、 $25^\circ\text{C}$ 、クロロホルム)



### 3.5 四極子結合定数( $e^2qQ/\hbar$ )

核スピン  $I \geq 1$  をもつにおける核の  $T_1$  から得られる四極子結合定数( $e^2qQ/\hbar$ )は、核の位置での電場勾配に依存し、つまり、水素結合の状態に依存し、通常、値が小さいほど水素結合が強いことを示している。

2.2.3 四極子緩和の項で述べたように、四極子をもつ核( $I \geq 1$ )は、核の位置での電場勾配の揺らぎにより緩和が引き起こされる。この場合  $T_1$  は、式(15)のように表された。

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{40} \frac{2I+3}{I^2(2I-1)} \left(1 + \frac{\alpha^2}{3}\right) \left(\frac{e^2qQ}{\hbar}\right)^2 \tau \quad (15)$$

ここで、 $I$  は核スピン、 $\alpha$  は異方性パラメータである。

ヒドロキシル基の H を D に交換したサンプルについて考えると、D 核の核スピン  $I=1$  であることから、D 核の緩和は、四極子緩和が支配的である。また、 $\left(1 + \frac{\alpha^2}{3}\right)$  の項の  $\frac{1}{T_1}$  への寄与はあまり大きくないので、式(15)は近似的に式(23)のように表せる。

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{8} \left(\frac{e^2qQ}{\hbar}\right)^2 \tau_r \quad (23)$$

$^{13}\text{C}$  核の緩和時間( $T_1$ )および核オーバーハウザー効果(NOE)の測定から、次式より回転相関時間( $\tau_r$ )を求め、

$$\frac{1}{T_{1\text{dd}}(^{13}\text{C}-^1\text{H})} = \frac{\eta_{\text{NOE}}}{1.98} \frac{1}{T_1} = N \frac{\hbar^2 \gamma_{\text{C}}^2 \gamma_{\text{H}}^2}{r_{\text{CH}}^6} \tau_r$$

式(23)より D 核の四極子結合定数の値を求めることができた。

### 3.6 $^{17}\text{O}$ 同位体濃縮サンプルの合成

化学シフトにおける H/D 同位体効果および D 核の四極子結合定数を調べたのち、フタル酸水素イオン(1)および 1-ベンゾイル-6-ヒドロキシ-6-フェニルフルベン(3)については、 $^{17}\text{O}$  同位体濃縮サンプルを調製することにした。文献<sup>17)</sup>の反応を参考にして、ジオキサン中で、試料と  $^{17}\text{O}$  濃縮水(3–40%)を塩酸存在下で加熱することにより、 $^{17}\text{O}$  を濃縮することを試みた。

化合物 1 については、フタル酸をジオキサン中で、80℃にて3日間反応させた。 $^{17}\text{O}$  の濃縮されたフタル酸は、pH メーターで pH を測定しながら、水酸化カリウムで中和し、フタル酸水素カリウムを得た。再結晶後、サンプリングの際にクリプタンドを加えた。

化合物 3 については、ジオキサン中で、80℃にて2日間反応させた。ジオキサンを除去した後、再結晶し、サンプリングした。

ともに、5mmNMR 試料管内で反応をおこなったので、 $^{17}\text{O}$  NMR スペクトルを測定しながら、反応の進行を追跡した。温度、塩酸濃度、反応時間他、いろいろな条件で試した結果、最適な条件を、後の反応条件とした。(4.2 プロトン移動速度の算出の試みの項参照)  $^{17}\text{O}$

NMR スペクトルの様子を Figure 5 に示す。

$^{17}\text{O}$  の濃縮度を決定するために、NMR 管を二重にして、 $^{17}\text{O}$  濃度既知の溶媒と比較することにした。測定するサンプルの濃度既知の溶液を内側の 5mm 管に入れ、外側の 10mm 管にはアセトンを入れて、 $^{17}\text{O}$  NMR スペクトルのピーク強度比より、サンプルの  $^{17}\text{O}$  濃縮度を計算した。5mm 管内と 10mm 管内の filling factor (充填因子) の違い等による感度差補正は、ジオキサンとアセトンを用いておこなった。

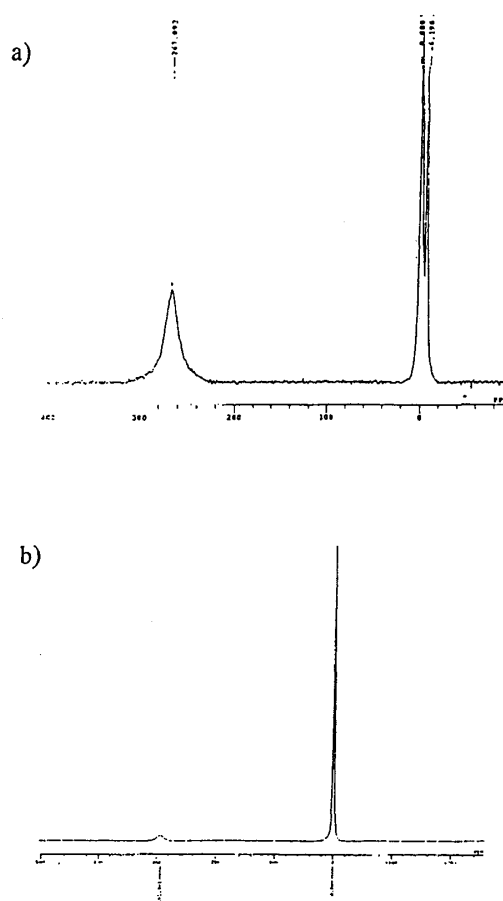


Fig. 5  $^{17}\text{O}$  NMR スペクトル  
 反応溶液 (試料 a または b +  $^{17}\text{O}$  濃縮水 + 1,4-ジオキサン + 塩酸) の  
 $^{17}\text{O}$  NMR スペクトル  
 a) フタル酸水素イオン  
 b) 1-ベンゾイル-6-ヒドロキシ-6-フェニルフルベン

### 3. 7 プロトン移動速度の算出

プロトン移動速度を求める方法を示す例として、ジカルボン酸水素イオンであるフタル酸水素イオン(1)を考える。まず、酸素  $^{17}\text{O}$  ( $I = 5/2$ ) を同位体濃縮したジカルボン酸水素イオンを調整する。



Scheme 2

Scheme 2 のような系では水素結合を介して分子内でプロトン移動を起こしており、カルボキシル基のプロトン、 $-\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}-$ のプロトンに着目すると、 $^{17}\text{O}$  が  $^1\text{H}$  位置につくる局所磁場の揺らぎは、分子の回転運動に加えて、プロトン移動によっても緩和が引き起こされると考えられるので、次式のように表現することができた。

$$\tau^{-1} = \tau_r^{-1} + \tau_{\text{pt}}^{-1}$$

このとき、 $\tau_r$  に対して、 $\tau_{\text{pt}}$  が十分に小さいならば、すなわちプロトン移動が分子の回転運動より十分に速ければ、NMR によって測定される  $T_1$  からプロトン移動速度定数  $k_{\text{pt}} (= \tau_{\text{pt}}^{-1})$  を決定することができる。

しかし、このプロトンの緩和時間には双極子-双極子相互作用による緩和に加え、磁気異方性などその他の相互作用による緩和が含まれている。これらの緩和が測定された  $T_1$  に対してどの程度の割合で関与しているかを NMR で見積もる直接的な方法は無い。そこで、プロトンにおける双極子-双極子相互作用による  $1/T_{1\text{dd}}(^1\text{H}-^{17}\text{O})$  のみを選択的に取り出す手段として次のような方法を考えた。酸素  $^{17}\text{O}(I = 5/2)$  を同位体濃縮したサンプルでは、 $-\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}-$  のプロトンは、 $^{17}\text{O}$  との磁気双極子-双極子相互作用の揺らぎによる緩和を生ずる。一方、 $^{16}\text{O}(I = 0)$  との間には磁気双極子-双極子相互作用はないため、これによる緩和はない。この2つの緩和時間  $T_1(^1\text{H}-^{17}\text{O})$  および  $T_1(^1\text{H}-^{16}\text{O})$  における  $1/T_{1\text{other}}$  の寄与は等しいと考えられるので、これらのプロトンの緩和時間の逆数の差を計算することにより、 $1/T_{1\text{dd}}(^1\text{H}-^{17}\text{O})$  を取り出すことができる。

$$\frac{1}{T_{1\text{dd}}(^1\text{H}-^{17}\text{O})} = \frac{1}{T_1(^1\text{H}-^{17}\text{O})} - \frac{1}{T_1(^1\text{H}-^{16}\text{O})} = \frac{35}{3} \hbar^2 \gamma_{\text{O}}^2 \gamma_{\text{H}}^2 r_{\text{OH}}^{-6} \tau$$

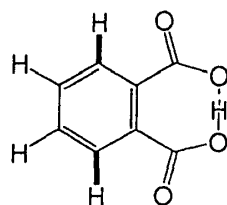
ここで、 $\frac{1}{T_1(^1\text{H}-^{17}\text{O})}$  は、 $-\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}-$  の OH プロトンの  $1/T_1$  で、 $\gamma$  は磁気回転比、

$r_{\text{OH}}$  は OH 間距離である。実際に 100%に  $^{17}\text{O}$  を濃縮した試料は調整できないので、実験的には種々の濃度で  $^{17}\text{O}$  を濃縮した試料を合成し、測定された OH プロトンの  $1/T_1$  を濃縮度 100%まで外挿して  $1/T_1(^1\text{H}-^{17}\text{O})$  を求めた。

$1/T_{1\text{dd}}(^1\text{H}-^{17}\text{O})$  は、式(13)で示されているとおり、回転運動とプロトン移動の相関時間の逆数の和の形を取っている。

そこで、プロトン移動速度を求めるためには、 $-\text{O}-\text{H}$  の結合に関する回転相関時間を知る必要がある。一般に、分子の回転相関時間を求めるためには、 $^{13}\text{C}$  核の結合プロトンによる磁気双極子-双極子相互作用による緩和、つまり、 $T_{1\text{dd}}(^{13}\text{C}-^1\text{H})$  を考えるのが有効である。ここでは、分子の回転の異方性を考慮して、 $-\text{O}-\text{H}$  ベクトルになるべく平行な  $\text{C}-\text{H}$  ベ

クトルにおける  $^{13}\text{C}$  核の  $T_{\text{idd}}(^{13}\text{C}-^1\text{H})$  を求めた。



フタル酸水素イオンでは、フェニル基の ortho 位のカーボンとプロトンの結合方向がカルボキシル基のプロトンと酸素の結合方向に一致しているとみなせるので、この  $^{13}\text{C}$  ( $I = 1/2$ ) の緩和時間 ( $T_1$ ) および核オーバーハウザー効果 (NOE) を測定し、次式より回転相関時間 ( $\tau_r$ ) を求めた。

$$\frac{1}{T_{\text{idd}}(^{13}\text{C}-^1\text{H})} = \frac{\eta_{\text{NOE}}}{1.98} \frac{1}{T_1} = N \frac{\hbar^2 \gamma_{\text{C}}^2 \gamma_{\text{H}}^2}{r_{\text{CH}}^6} \tau_r$$

以上のように、 $^{17}\text{O}$  濃縮サンプルの  $T_1$  測定より揺らぎの相関時間  $\tau$  を求め、 $^{13}\text{C}$  核の  $T_1$  および核オーバーハウザー効果 (NOE) 測定より回転相関時間  $\tau_r$  を求め、式 (13) からプロトン移動の相関時間  $\tau_{\text{pt}}$  を算出した。(詳しくは、2. 3 プロトン移動速度の項参照)

## 4. 結果と考察

### 4. 1 水素結合の状態

2. 1 プロトン移動の項で、反応ポテンシャルの形状を A、B、C の 3 つに分類し (Fig. 2)、NMR のタイムスケールをもって、プロトン移動速度を決定できる可能性を有するのは、B タイプの反応ポテンシャルをもつものであると述べた。そこで、各試料について、水素結合の状態を推測するために、化学シフトにおける H/D 同位体効果および D 核の四極子結合定数 ( $e^2qQ/\hbar$ ) について調べた。

#### 4. 1. 1 化学シフトにおける H/D 同位体効果

化合物 1-4 について、ヒドロキシル基の H を D に交換したサンプルを用意し、 $^1\text{H}$  NMR スペクトルと  $^2\text{H}$  NMR スペクトルを測定し、ヒドロキシル基の H および D の化学シフトのシフト差を求めた。H/D 同位体効果を、同位体間のシフト差をもって、次式のように表した。(2. 1. 2 化学シフトの項参照)

$$\Delta \delta (\text{H}, \text{D}) = \delta (\text{H}) - \delta (\text{D})$$

シフト差の結果を Figure 6 および Table 1 に示す。(化学シフトにおけるリファレンスのとり方については、詳しくは 3. 4 化学シフトにおける H/D 同位体効果の項参照)

Table 1 ヒドロキシル基の化学シフトおよび H/D 同位体効果(25°C)

| Compound | $\delta$ (H)/ppm <sup>a)</sup> | $\delta$ (D)/ppm <sup>b)</sup> | $\Delta \delta$ /ppm | Solvent           |
|----------|--------------------------------|--------------------------------|----------------------|-------------------|
| 1        | 20.87                          | 20.91                          | -0.04                | CDCl <sub>3</sub> |
| 2        | 19.02                          | 18.42                          | +0.60                | CDCl <sub>3</sub> |
| 3        | 18.51                          | 17.97                          | +0.54                | CCl <sub>4</sub>  |
| 4        | 15.88                          | 15.35                          | +0.53                | CCl <sub>4</sub>  |
| BA       | —                              | —                              | +0.42 <sup>c)</sup>  | —                 |
| ACAC     | —                              | —                              | +0.58 <sup>c)</sup>  | —                 |
| DBM      | —                              | —                              | +0.45 <sup>c)</sup>  | —                 |

a) TMS を基準として、CHCl<sub>3</sub> のピークを 7.25ppm としたときの値b) CDCl<sub>3</sub> のピークを 7.25ppm としたときの値

c) ref. 18

BA = benzoic acid, ACAC = acetylacetone, DBM = dibenzoylmethane

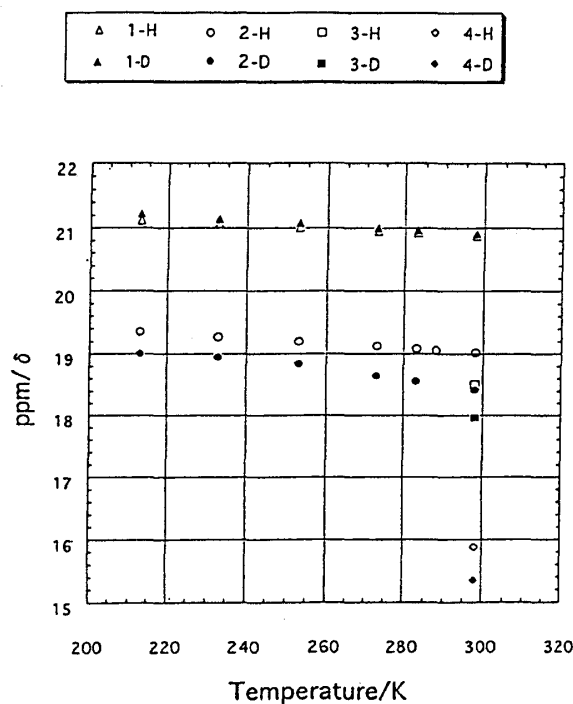


Fig. 6 化学シフトの H/D 同位体効果

フタル酸水素イオン(1)(△-H、▲-D)、1,1-シクロブタンジカルボン酸水素イオン(2)(○、●)、1-ベンゾイル-6-ヒドロキシ-6-フェニルフルペン(3)(□、■)、9-ヒドロキシフェナレン(4)(◇、◆)、1 および 2 については、溶媒はクロロホルム、-60～25℃にて測定、3 および 4 については、溶媒は四塩化炭素、25℃のみにて測定

25℃における同位体効果は、フタル酸水素イオン(1)で、 $\Delta \delta = -0.04$ 、同位体効果は負であった。1,1-シクロブタンジカルボン酸水素イオン(2)は、 $\Delta \delta = +0.60$ 、1-ベンゾイル-6-ヒドロキシ-6-フェニルフルベン(3)は、 $\Delta \delta = +0.54$ 、9-ヒドロキシフェナレノン(4)は、 $\Delta \delta = +0.53$ 、同位体効果は正であった。参考として、その他の化合物のシフト差( $\Delta \delta$ )の値<sup>18)</sup>をTable 1に加えた。

#### 4. 1. 2 四極子結合定数

フタル酸水素イオンおよび 1,1-シクロブタンジカルボン酸水素イオンについては、四極子結合定数を求めた。その結果をFigure 7 および Table 2 に示す。値そのものではなく、相対的な大小関係を水素結合の状態を推測するための指標の一つとして用いた。

Table 2 四極子結合定数(KHz)

| Compound | Exp. | Ref. 19     |
|----------|------|-------------|
| 1        | 73   | $72 \pm 2$  |
| 2        | 109  | —           |
| 3        | —    | $102 \pm 1$ |
| 4        | —    | $141 \pm 1$ |

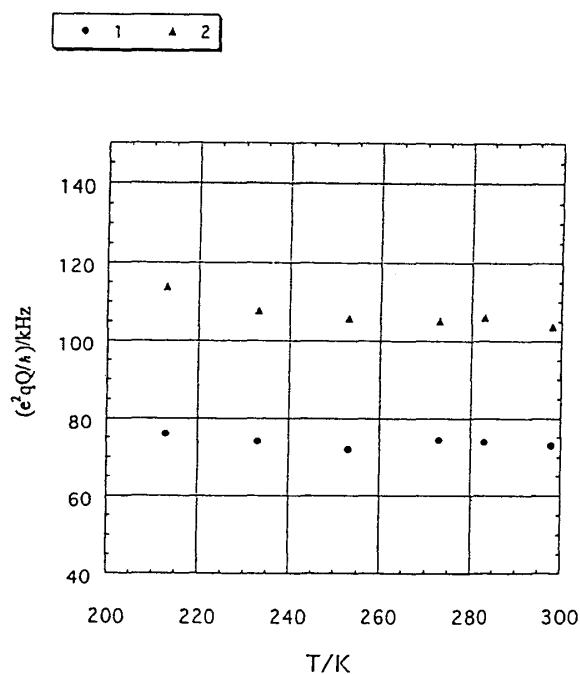


Fig. 7 四極子結合定数  
フタル酸水素イオン(1)(▲)、1,1-シクロブタンジカルボン酸水素イオン(2)  
(●)、溶媒はクロロホルム、-60～25℃にて測定

#### 4. 1. 3 水素結合の状態と反応ポテンシャル

以上、4. 1. 1 化学シフトおよび4. 1. 2 四極子結合定数の結果より、反応ポテンシャルとの関係を考えてみると、フタル酸水素イオン(1)は H/D 同位体効果が負であり、四極子結合定数も小さな値であるので、強く水素結合を形成しており、C タイプの反応ポテンシャルをもつと考えられる。すなわち、OH プロトンは、2つの酸素原子の中央付近に非局在化していると考えられ、明確な2つのポテンシャルミニマム間のプロトンジャンプは考えにくい。このことは、最近の *ab initio* 分子軌道計算からも予測されている。<sup>12)</sup> これに対し、化合物 2-4 は、H/D 同位体効果が正であったことから、B の反応ポテンシャルに含まれると考えられる。また、四極子結合定数の値も、フタル酸水素イオンよりも比較的大きな値をもっているので、B の反応ポテンシャルに含まれるということを否定しない。一方、同研究室で以前に研究された安息香酸(BA)、アセチルアセトン(ACAC)、およびジベンゾイルメタン(DBM)もまた、同位体効果が正である。これらのうち、BA および ACAC についてはプロトン移動速度に比べて、分子の回転運動が速かったため ( $\tau_{pt} > \tau_r$ )、<sup>17</sup>O 核との双極子-双極子相互作用による <sup>1</sup>H の  $T_1$  測定からは、プロトン移動速度を求めることができなかった。つまり、反応ポテンシャルは A に近い B 形であると考えられる。また、DBM についても同様に、プロトン移動速度を決定することはできなかった。この理由としては、この化合物では、2つのポテンシャルミニマムの位置が小さいので、反応障壁が低く、(—O—H····O—について、 $r_{O-H}=1.20 \text{ \AA}$ 、 $r_{O\dots H}=1.28 \text{ \AA}$ <sup>26)</sup>)この場合、プロトンジャンプが起こったとしても、それによる局所磁場の揺らぎは小さく、結果として得られた  $T_1(^1\text{H}-^{17}\text{O})$  に対する寄与は小さくなったと考えられる。よって、反応ポテンシャルとしては C に近い形状をした B 形と考えられる。

これまでの BA、ACAC、および DBM に関してのプロトン移動速度決定の試みの結果および本研究の D 核の四極子結合定数、化学シフトにおける H/D 同位体効果等の結果を考慮すると、化合物 3、4 は、高速のプロトン移動速度を <sup>17</sup>O—<sup>1</sup>H 双極子-双極子相互作用によるプロトンの  $T_1$  測定より決定できる可能性を有する。ここでは、分子の回転運動の寄与 ( $\tau_r^{-1}$ ) をできるだけ小さくすることを考え、より回転の遅くなると考えられる、分子サイズの大きな化合物 3 をプロトン移動速度決定のための系の第一候補とした。化合物 2 については、回転相関時間を求めるときに必要な、O—H 結合軸に平行な <sup>13</sup>C—<sup>1</sup>H 軸がなく、また、四員環のコンホメーションにフレキシビリティがあることなどを考慮し、今回はプロトン移動速度決定の候補からはずした。

#### 4. 2 プロトン移動速度の算出の試み

化合物 1 は、プロトンが O—O 間に非局在化し、強く水素結合を形成していると考えられている系であり、<sup>12)</sup> リファレンスの意味をこめて、一方、化合物 3 は、4. 1 の結果より、適当と判断したため、<sup>17</sup>O 同位体濃縮サンプルを合成し、プロトン移動速度の決定を試みた。

##### 4. 2. 1 フタル酸水素イオンについて

<sup>17</sup>O 濃縮水 3%、10%、40%を使用し、それぞれ、1.1%、9.7%、31.3%濃縮サンプルを得る

ことができた。反応条件は、試料 40mg、 $^{17}\text{O}$  濃縮水 80mg、濃塩酸 20mg、ジオキサン 320mg を 5mmNMR 試料管に封じ、80°C で 72 時間反応させた。クロロホルム溶液中で、得られたサンプルのヒドロキシル基のプロトンのスピン-格子緩和時間 ( $T_1$ ) を測定した。その結果を Figure 8 および Table 3 に示す。ただし、 $^{17}\text{O}$ -0.037% は同位体濃縮を施していない  $^{17}\text{O}$  天然存在比のサンプルである。

Table 3 The values of the spin-lattice relaxation times ( $T_1$ ) of the hydroxyl proton at various  $^{17}\text{O}$  concentrations in chloroform (25°C)

| $^{17}\text{O} / \%$ | $T_1 / \text{sec}$ |
|----------------------|--------------------|
| 0.037                | 7.888              |
| 1.1                  | 7.128              |
| 9.7                  | 1.363              |
| 31.3                 | 0.472              |

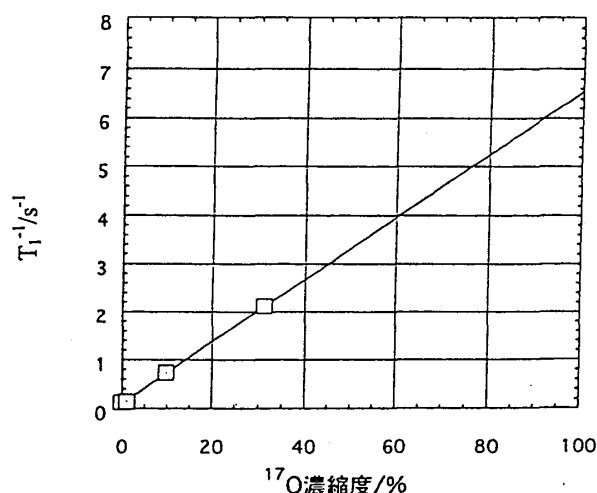


Fig. 8  $^{17}\text{O}$  濃縮度と OH プロトンの  $T_1$  との関係  
フタル酸水素イオン、25°C、溶媒クロロホルム、 $T_1^{-1}(\text{OH}-^{17}\text{O})$  は  $^{17}\text{O}$  の濃縮度の増大にしたがって、直線的に増加する。

Figure 8 に示すように、 $T_1^{-1}(\text{OH}-^{17}\text{O})$  は  $^{17}\text{O}$  の濃縮度の増大にしたがって、直線的に増加する。よって、 $T_1^{-1}(\text{OH}-^{17}\text{O})$  を式(24)のように表せる。

$$T_1^{-1}(\text{OH}-^{17}\text{O}) = P_{17\text{O}} T_1^{-1}(\text{OH}-^{17}\text{O}-100\%) + (1-P_{17\text{O}}) T_1^{-1}(\text{OH}-^{17}\text{O}-0\%) \quad (24)$$

Figure 8 の結果を  $^{17}\text{O}$  濃縮度 100% に外挿した値  $T_1^{-1}(\text{OH}-^{17}\text{O}-100\%)$  と 0% の切片  $T_1^{-1}(\text{OH}-^{17}\text{O}-0\%)$  の値を用いると、次式より、

$$1/T_{1\text{dd}}(\text{OH}-^{17}\text{O}) = 1/T_1(\text{OH}-^{17}\text{O}-100\%) - 1/T_1(\text{OH}-^{17}\text{O}-0\%)$$



$1/T_{1dd}(^1\text{H}-^{17}\text{O})$ の値を求めることができる。

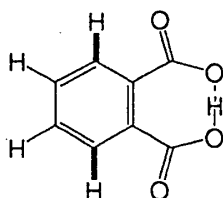
$$1/T_1(^1\text{H}-^{17}\text{O})=1/T_1(^1\text{H}-^{17}\text{O}-100\%)=6.551\text{sec}^{-1}$$

$$1/T_1(^1\text{H}-^{16}\text{O})=1/T_1(^1\text{H}-^{17}\text{O}-0\%)=0.985\text{sec}^{-1}$$

求められた  $1/T_{1dd}(^1\text{H}-^{17}\text{O})$  の値から、2. 3 プロトン移動速度の項にて導いた式(19)より、種々の  $r_{\text{OH}}$  について、揺らぎの相関時間  $\tau$  の値を計算した。その結果を Table 4 に示す。

Table 4 種々の  $r_{\text{OH}}$  に対する  $\tau$  の値

| $r_{\text{OH}}/\text{\AA}$ | $\tau/\text{sec}$      |
|----------------------------|------------------------|
| 1.20                       | $8.15 \times 10^{-11}$ |
| 1.03                       | $6.52 \times 10^{-11}$ |
| 0.95                       | $4.01 \times 10^{-11}$ |
| 0.88                       | $2.53 \times 10^{-11}$ |



一方、 $^{13}\text{C}$  NMR  $T_1$  測定より、フェニル基の ortho 位の  $^{13}\text{C}$  核の緩和時間を測定したところ、 $T_1(^{13}\text{C}-^1\text{H})=1.734\text{sec}$ 、NOE 測定より、 $P_{\text{dd}}=0.85$ 、 $r_{\text{CH}}=1.1\text{\AA}$  とすると、式(20)より、回転相関時間は  $\tau_r=2.54 \times 10^{-11}\text{sec}$  となった。

$r_{\text{OH}}=1.20\text{\AA}$  は、プロトンが O—O 間の中心にあると仮定したときの O—H 距離である。<sup>12)</sup> このとき、 $\tau=8.15 \times 10^{-11}\text{sec} > \tau_r$  となり、このときの  $\tau$  は  $\tau_r$  に比べて3倍近くにのぼる。これは、ヒドロキシル基のプロトンが非局在化し、 $\tau^{-1} \approx \tau_r^{-1}$  となることと矛盾する結果となった。一方、 $\tau=\tau_r=2.54 \times 10^{-11}\text{sec}$  とすると、 $r_{\text{OH}}=0.88\text{\AA}$  となり、これは現実にはとれない数値である。溶液中の対イオンの影響で  $r_{\text{OH}}$  が短くなるという報告があるのだが、<sup>12)</sup> この場合、ヒドロキシル基のプロトンの局在化を考慮して、O—H の長さを短く見積もっても、 $r_{\text{OH}}=1.03\text{\AA}$  程度であり、 $\tau$  は  $\tau_r$  に比べて、2倍以上大きくなる。フタル酸水素イオンについて、C タイプの反応ポテンシャルを考えると、その OH プロトンの波動関数は、2つの酸素原子の間にかなり広く分布している。<sup>12)</sup> 2. 3 プロトン移動の項、式(19)で示したように、ある明確な O—H の距離、 $r_{\text{OH}}$  をもつときには、

$$\frac{1}{T_{1dd}(^1\text{H}-^{17}\text{O})} \propto r_{\text{OH}}^{-6} \tau$$

上記のようになるが、プロトンの分布( $r_{\text{OH}}$  の分布)を考慮すると、上式中の  $r_{\text{OH}}^{-6}$  は次のように書きかえられる。

$$r_{\text{OH}}^{-6} \rightarrow \left( \int_0^\infty \frac{dr_{\text{OH}}}{\phi_{\text{H}(r_{\text{OH}})}^2 r_{\text{OH}}^3} \right)^2 \quad (25)$$

ここで、 $\phi_{\text{H}(r_{\text{OH}})}^2$  は  $r_{\text{OH}}$  における、プロトンの存在確率である。簡単のために、プロトンの分布を O—O の中点としたガウス型と仮定し、O—O 間の距離を 1.2 Å とすると、 $\pm 0.14$  Å の分布幅をもたせたとき、 $\tau$  と  $\tau_r$  がほぼ一致する。このような分布幅は、これまで報告されている分子軌道法による反応ポテンシャルの形状から考えて、現実的な大きさである。

#### 4. 2. 2 1-ベンゾイル-6-ヒドロキシ-6-フェニルフルベンについて

$^{17}\text{O}$  濃縮水 3%、10%、40% を使用し、それぞれ、0.21%、5.8%、11.2% 濃縮サンプルを得ることができた。反応条件は、試料 27mg、 $^{17}\text{O}$  濃縮水 60mg、濃塩酸 30mg、ジオキサン 600mg を 5mmNMR 試料管に封じ、80°C で 48 時間反応させた。この化合物の場合、濃縮反応の際に副生成物として安息香酸が生成してしまうため、濃縮度を向上させる上で大きな制約となった。四塩化炭素溶液中で、得られたサンプルのヒドロキシル基のプロトンのスピン—格子緩和時間 ( $T_1$ ) を測定した。その結果を Figure 9 および Table 5 に示す。

Table 5 The values of the spin-lattice relaxation times ( $T_1$ ) of the hydroxyl proton at various  $^{17}\text{O}$  concentrations in carbon tetrachloride (25°C)

| $^{17}\text{O} / \%$ | $T_1 / \text{sec}$ |
|----------------------|--------------------|
| 0.037                | 6.953              |
| 0.21                 | 5.116              |
| 5.8                  | 1.959              |
| 11.2                 | 1.483              |

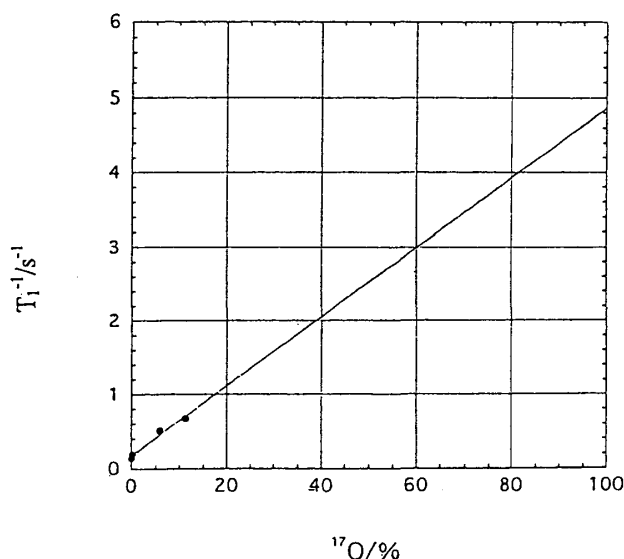


Fig. 9  $^{17}\text{O}$  濃縮度と OH プロトンの  $T_1$  との関係  
1-ベンゾイル-6-ヒドロキシ-6-フェニルフルベン、25°C、四塩化炭素

化合物 1 と同様に、Figure 9 の結果を  $^{17}\text{O}$  濃縮度 100% に外挿した値  $T_1^{-1}({}^1\text{H}-^{17}\text{O}-100\%)$  と 0% の切片  $T_1^{-1}({}^1\text{H}-^{17}\text{O}-0\%)$  の値を用いて、 $T_1^{-1}({}^1\text{H}-^{17}\text{O})$  の値を求めた。

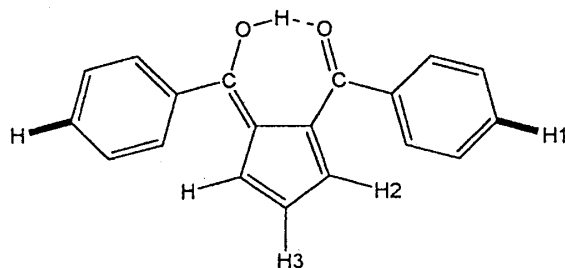
$$1/T_1({}^1\text{H}-^{17}\text{O}) = 1/T_1({}^1\text{H}-^{17}\text{O}-100\%) = 4.873\text{sec}^{-1}$$

$$1/T_1({}^1\text{H}-^{16}\text{O}) = 1/T_1({}^1\text{H}-^{17}\text{O}-0\%) = 0.178\text{sec}^{-1}$$

求められた  $1/T_{1\text{dd}}({}^1\text{H}-^{17}\text{O})$  の値から、2. 3 プロトン移動速度の項にて導いた式(19)より、種々の  $r_{\text{OH}}$  について、揺らぎの相関時間  $\tau$  の値を計算した。その結果を Table 6 に示す。

Table 6 種々の  $r_{\text{OH}}$  に対する  $\tau$  の値

| $r_{\text{OH}}/\text{\AA}$ | $\tau/\text{sec}$                        |
|----------------------------|--|
| 1.22                       | $6.54 \times 10^{-11}$                   |
| <b>1.05</b>                | <b><math>5.32 \times 10^{-11}</math></b> |
| 1.00                       | $3.97 \times 10^{-11}$                   |



一方、化合物 3 の回転相関時間を求めるために、 $T_1({}^{13}\text{C}-{}^1\text{H})$  を測定したところ、Table 7 に示すように、各炭素においてその値には有意な違いが見られ、この分子回転が異方的であることが示された。

Table 7 それぞれの  ${}^{13}\text{C}-{}^1\text{H}$  軸に対する  ${}^{13}\text{C}$  核の緩和時間( $T_1$ )

| ${}^{13}\text{C}-{}^1\text{H}$ 軸              | $T_1/\text{sec}$ |
|---|------------------|
| <b><math>{}^{13}\text{C}-\text{H1}</math></b> | <b>0.706</b>     |
| ${}^{13}\text{C}-\text{H2}$                   | 0.732            |
| ${}^{13}\text{C}-\text{H3}$                   | 1.274            |

ここでは、O-H 結合軸に最も平行な  ${}^{13}\text{C}-\text{H1}$  軸を選択し、フェニル基の para 位の  ${}^{13}\text{C}$  核の緩和時間およびその NOE の値から、回転相関時間  $\tau_r$  を求めた。

$T_1({}^{13}\text{C}-\text{H1}) = 0.706\text{sec}$ 、NOE 測定より、 $P_{\text{dd}} = 0.86$ 、 $r_{\text{CH}} = 1.1\text{\AA}$  とすると、 $\tau_r = 6.34 \times 10^{-11}\text{sec}$  となった。

$r_{\text{OH}} = 1.22\text{\AA}$  は、ヒドロキシル基のプロトンが O-O 間の中心に位置していると仮定したとき、つまり、O-O 間に非局在化していると考えたときの O-H 間距離である。一方、H/D の化学シフトや D 核の四極子結合定数の値は、化合物 3 のプロトン移動に対し B のタイプの反応ポテンシャルであることを示唆していた。また、O-H の結合距離、 $r_{\text{OH}}$  に関して、文献 18 に

類縁の化合物についての  $r_{\text{OH}}$  と  $r_{\text{O-O}}$  についての相関が示されており、文献 19 には D 核の四極子結合定数と  $r_{\text{O-O}}$  との相関が示されていた。これらの関係を用いると、 $r_{\text{OH}}$  は 1.05 Å と見積もられる。この  $r_{\text{OH}}$  を用いると、 $T_{1\text{dd}}(^1\text{H}-^{17}\text{O})$  から求められる揺らぎの相関時間は  $\tau = 5.32 \times 10^{-11} \text{sec}$  であり、O-H 軸の回転相関時間  $\tau_r$  の値と同程度となっている、すなわち、プロトン移動に対して分子の回転運動が速いため、つまり、回転の寄与が大きく、 $\tau_r \leq \tau_{\text{pt}}$  となり、 $T_1$  測定からのプロトン速度の算出は困難であると考えられる。

フタル酸水素イオンのときと比較して、この化合物の場合、反応ポテンシャルの形状は、low-barrier potential である B タイプに含まれると予想されたことから、回転の寄与を小さくする、つまり、分子の回転運動を遅くすることを試みた。粘度の低い四塩化炭素 (25°C における粘度は 0.90 cP) にかわって、粘度の高いトリアセチン ( $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{C}_3\text{H}_5$ ) (25°C における粘度は 16 cP) を溶媒として用いた。このときのヒドロキシル基のプロトンのスピン-格子緩和時間 ( $T_1$ ) 測定の結果を Figure 10 および Table 8 に示す。

Table 8 The values of the spin-lattice relaxation times ( $T_1$ ) of the hydroxyl proton at various  $^{17}\text{O}$  concentrations in treacetin (25°C)

| $^{17}\text{O} / \%$ | $T_1 / \text{sec}$ |
|----------------------|--------------------|
| 0.037                | 1.469              |
| 11.2                 | 1.232              |

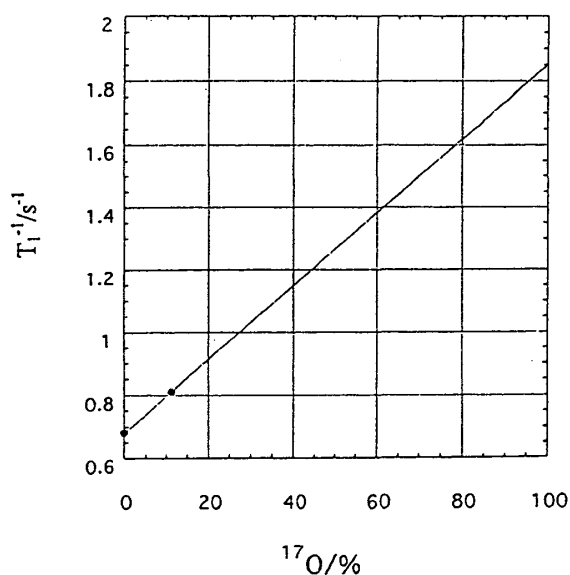


Fig. 10  $^{17}\text{O}$  濃縮度と OH プロトンの  $T_1$  との関係  
1-ベンゾイル-6-ヒドロキシ-6-フェニルフルベン、25°C、トリアセチン

先ほどと同様に、Figure 10 の結果を  $^{17}\text{O}$  濃縮度 100% に外挿した値  $T_1^{-1}(^1\text{H}-^{17}\text{O}-100\%)$  と 0% の切片  $T_1^{-1}(^1\text{H}-^{17}\text{O}-0\%)$  の値を用いて、 $T_1^{-1}\text{dd}(^1\text{H}-^{17}\text{O})$  の値を求めた。

$$1/T_1(^1\text{H}-^{17}\text{O}) = 1/T_1(^1\text{H}-^{17}\text{O}-100\%) = 1.851\text{sec}^{-1}$$

$$1/T_1(^1\text{H}-^{16}\text{O}) = 1/T_1(^1\text{H}-^{17}\text{O}-0\%) = 0.680\text{sec}^{-1}$$

求められた  $1/T_1\text{dd}(^1\text{H}-^{17}\text{O})$  の値から、2. 3 プロトン移動速度の項にて導いた式(19)より、種々の  $r_{\text{OH}}$  について、揺らぎの相関時間  $\tau$  の値を計算した。その結果を Table 9 に示す。

Table 9 種々の  $r_{\text{OH}}$  に対する  $\tau$  の値

| $r_{\text{OH}}/\text{\AA}$ | $\tau/\text{sec}$                        |
|----------------------------|--|
| 1.22                       | $1.63 \times 10^{-11}$                   |
| <b>1.05</b>                | <b><math>1.33 \times 10^{-11}</math></b> |
| 1.00                       | $9.91 \times 10^{-10}$                   |

また、 $^{13}\text{C}$  NMR  $T_1$  測定より、 $T_1(^{13}\text{C}-^1\text{H}) = 0.179\text{sec}$ 、NOE 測定より、 $P_{\text{dd}} = 0.75$ 、 $r_{\text{CH}} = 1.1\text{\AA}$  とすると、回転相関時間  $\tau_r = 2.18 \times 10^{-10}\text{sec}$  となった。

$r_{\text{OH}} = 1.05$  のとき、 $\tau = 1.33 \times 10^{-11}\text{sec}$  となり、十分な差があらわれた。このときのプロトン移動速度は式(13)より、 $\tau_{\text{pt}} = 1.46 \times 10^{-11}\text{sec}$  であった。

このように、1-ベンゾイル-6-ヒドロキシ-6-フェニルフルベン(3)では、高粘性の溶媒であるトリアセチンを用い、分子の回転運動を遅くする( $\tau_r$  を大きくする)ことにより、 $\tau_{\text{pt}} \leq \tau_r$  の条件を達成し、そのプロトン移動速度を求めることができた。

一方、四塩化炭素中とトリアセチン中のプロトン移動速度には、差異が見られる。すなわち、 $\tau_{\text{pt}}$  は四塩化炭素中で  $\tau_{\text{pt}} > 6.34 \times 10^{-11}\text{sec}$  であり、トリアセチン中では  $\tau_{\text{pt}} = 1.46 \times 10^{-11}\text{sec}$  であって、四塩化炭素中でのプロトン移動速度の有意な減少がみられる。プロトン移動速度における溶媒効果については、多くの分子軌道法、MD(molecular dynamics)法による研究があり、これらの結果は、溶媒の極性が2つのポテンシャルミニマムを深くすることを示唆している。<sup>27-29)</sup> トリアセチンについての溶媒データの不足から、定量的な比較はできないが、少なくとも四塩化炭素の塩素原子の大きな分極能がプロトン移動速度の減少に寄与していることは推測できる。

## 5. まとめ

化学シフトにおける H/D 同位体効果および D 核の四極子結合定数を調べることは、プロトン移動反応における、反応ポテンシャルの形状、つまり、水素結合の状態を推測するために重要であり、NMR の  $T_1$  測定によるプロトン移動速度の研究に対して、有益な情報を提供しているということがわかった。貴重な  $^{17}\text{O}$  濃縮水を使用する本研究においては、プロトン移動速度決定のための系選定の際に、不可欠な操作であった。

酸素  $^{17}\text{O}$  を同位体濃縮したサンプルについて、 $-^{17}\text{O}-^1\text{H}\cdots\text{O}-$  のプロトンにおける  $^{17}\text{O}$  との磁気双極子-双極子相互作用の揺らぎによる緩和を抽出する方法を用いて、分子

内で水素結合を形成しているジカルボン酸水素イオンである、フタル酸水素イオンおよびエノール型ジケトンである、1-ベンゾイル-6-ヒドロキシ-6-フェニルフルベンについて、 $T_1$  測定より、プロトン移動速度を見積もることを試みた。その結果、フタル酸水素イオンでは、反応ポテンシャルの形状からも予想されたように、プロトン移動速度を見積もることはできなかった。一方、1-ベンゾイル-6-ヒドロキシ-6-フェニルフルベンについては、反応ポテンシャルの形状から、NMR による  $T_1$  測定からのプロトン移動速度決定の可能性が示唆させたものの、粘度の低い四塩化炭素溶液中では、分子の回転運動が速く、プロトン移動速度を見積もることはできなかった。しかし、高粘性のトリアセチンを溶媒として用いたところ、この溶液中では、プロトン移動速度を決定することができた。

溶液中での高速プロトン移動の反応速度の研究に対する、NMR によるスピン-格子緩和時間( $T_1$ )測定の有用性を示すことができた。

## 6. 参考文献

- 1) P. A. Frey, S. A. Whitt and J. B. Tobin, *Science*, 264 (1994) 1927
- 2) G. J. Kearley, F. Fillaux, M. -H. Baron, S. Bennington, J. Tomkinson, *Science*, 264 (1994) 1285
- 3) S. Nagaoka, T. Terao, F. Imashiro and N. Hirota, *J. Chem. Phys.*, 79 (1983) 4694
- 4) G. A. Brucker, T. C. Swinney and D. F. Kelley, *J. Phys. Chem.*, 95 (1991) 3190
- 5) K. Hinsien and B. Roux, *J. Chem. Phys.*, 106 (1997) 3567
- 6) D. C. Borgis, S. Lee and J. T. Hynes, *Chem. Phys. Lett.*, 162 (1989) 19
- 7) Z. Latajka and S. Scheiner, *J. Phys. Chem.*, 96 (1992) 9764
- 8) S. Scheiner, T. Kar and M. Cuma, *J. Phys. Chem. A*, 101 (1997) 5901
- 9) R. Meyer and R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.*, 86 (1987) 784
- 10) W. Muller-Warmuth, R. Schuler, M. Prager and A. Kollmar, *J. Chem. Phys.*, 69 (1978) 2382
- 11) 河村亜紀, "核磁気共鳴法による超高速プロトン移動反応速度の決定の試み", 修士論文, (1998)
- 12) M. Garcia-Viloca, A. Gonzalez-Lafont and J. M. Lluch, *J. Am. Chem. Soc.*, 121 (1999) 9198
- 13) A. J. Horsewill, P. J. McDonald and D. Vijayaraghavan, *J. Chem. Phys.*, 100 (1994) 1889
- 14) L. J. Altman and D. Laungani, G. Gunnarsson, H. Wennerstrom and S. Forsen, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 8264
- 15) W. J. Linn and W. H. Sharkey, *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 4970
- 16) C. F. Koelsch and J. A. Anthes, *J. Org. Chem.*, 6 (1941) 558
- 17) J. M. Risley and R. L. van Etten, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 4389
- 18) J. Emsley, "The Composition, Structure and Hydrogen Bonding of the  $\beta$ -Diketones", *Structure and Bonding* 57, Springer-Verlag, Berlin (1984) 148

- 19) L. M. Jackman, J. C. Trewella and R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 2519
- 20) L. G. Butler and T. L. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 6541
- 21) P. Gilli, V. Ferretti and G. Gilli, "Fundamental Principles of Molecular Modeling", ed. by Werner Gans et al., Plenum Press, New York, (1996) 119
- 22) J. E. Gready, *J. Phys. Chem.*, 88 (1984) 3497
- 23) G. Gilli, F. Bellucci, V. Ferretti and V. Bertolasi, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 1023
- 24) V. Bertolasi, P. Gilli, V. Ferretti and G. Gilli, *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (1991) 4917
- 25) M. Ichikawa, *Acta Cryst.*, B34 (1978) 207425)
- 26) D. H. Templeton and A. Zalkin, *Acta Cryst.* B29, (1973) 1552
- 27) R. I. Cukier and M. Morillo, *J. Chem. Phys.*, 91 (1989) 857
- 28) R. I. Cukier and Jianjun Zhu, *J. Phys. Chem. B*, 101 (1997) 7180
- 29) H. Azzouz and D. Borgis, *J. Chem. Phys.*, 98 (1993) 7361
- 30) S. Hammes-Schiffer and J. C. Tully, *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 5793
- 31) M. H. Abraham and P. P. Duce, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 82 (1986) 3501
- 32) A. Almenningen, O. bastiansen and T. Motzfeldt, *Acta Chem. Scand.*, 23 (1969) 2848
- 33) R. Feld, M. S. Lehmann, K. W. Muir and J. C. Speakman, *Z. Kristallogr* 157 (1981) 215
- 34) D. W. Thompson and A. L. Allred, *J. Phys. Chem.*, 75 (1971) 433
- 35) G. R. Alms, D. R. Bauer, J. I. Brauman and R. Pecora, *J. Chem. Phys.*, 59 (1973) 5321
- 36) G. Soda and T. Chiba, *J. Chem. Phys.*, 50 (1969) 439
- 37) A. Almenningen, O. Bastiansen and T. Motzfeldt, *Acta Chem. Scand.*, 24 (1970) 747
- 38) C-M. Hu and R. Zwanzig, *J. Chem. Phys.*, 60 (1974) 4354
- 39) T. Chiba, *J. Chem. Phys.*, 41 (1964) 1353
- 40) C. Rambaud, A. Oppenlander, M. Pierre, H. P. Trommsdorff and J.-C. Vial, *Chem. Phys.*, 136 (1998) 335
- 41) S. Clough, A. J. Horsewill and P. J. McDonald, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 17 (1984) 1115
- 42) K. Luth and S. Scheiner, *J. Phys. Chem.*, 98 (1994) 3582
- 43) S. Nagaoka, U. Nagasima, N. Ohta, M. Fujita and T. Takemura, *J. Phys. Chem.*, 92 (1988) 166
- 44) J. B. Foresman, M. Head-Gordon, J. A. Pople and M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.*, 96 (1992) 135
- 45) C. Gonzalez and H. B. Schlegel, *J. Phys. Chem.*, 94 (1990) 5523
- 46) M. Garcia-Viloca, R. Gelabert, A. Gonzalez-Lafont, M. Moreno and J. M. Lluch, *J. Phys. Chem. A.*, 101 (1997) 8727